

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt. „Synteza i fizykochemia mezogenów H- i II-kształtnych oraz dimerycznych ligandów tiolowych do opłaszczania nanocząstek złota”

Promotor: prof. dr hab. Józef Mieczkowski

Dimery o nietypowej architekturze należą do mało poznanej klasy związków ciekłokrystalicznych i dopiero od kilku lat obserwuje się wzrost zainteresowania strukturami uzyskiwanymi dzięki niekonwencjonalnym połączeniom rdzeni mezogenicznych. Umieszczenie łącznika poprzecznie (H) lub peryferyjnie (II) względem fragmentów prętopodobnych generujących ciekłokrystaliczność dostarcza interesujących informacji o wpływie alkilowego mostka na właściwości mezomorficzne badanych substancji natomiast zastosowanie różnych chemicznie rdzeni umożliwia otrzymywanie materiałów wykazujących różnorodność faz lub sekwencji fazowych nieobserwowanych dotychczas dla tej grupy ciekłych kryształów czy ich liniowych odpowiedników o małej masie molekularnej. W literaturze odnajdujemy niewiele przykładów mezogenów H- lub II - kształtnych, dlatego dimery o takiej właśnie architekturze stały się przedmiotem badań w mojej pracy.

Rozwój badań w dziedzinie ciekłych kryształów możemy obserwować nie tylko w obszarze chemii samych mezogenów jako poszukiwania nowych struktur i właściwości, ale także w obszarze chemii materiałowej obejmującej coraz to bardziej zaawansowane metody otrzymywania materiałów w skali nanometrycznej. Połączenie nieorganicznych nanoobjektów, np. nanocząstek metali, z substancjami ciekłokrystalicznymi, używanymi jako ligandów do opłaszczania nanocząstek, daje możliwości uzyskania wysoce uporządkowanych struktur, których właściwości nie są obserwowane na poziomie indywidualnych składników i które mogą prowadzić do nowych zastosowań w szeroko pojętej nanotechnologii, w tym do konstrukcji pamięci masowych, przełączników optycznych czy chociażby metamateriałów.

Prowadzone przeze mnie badania składały się z trzech części. Pierwsza i zarazem główna część to szereg syntez organicznych prowadzących do otrzymania nowych dimerów H i II-kształtnych oraz liniowych związków referencyjnych będących analogami prętopodobnych fragmentów bocznych wybranych dimerów H – kształtnych. Drugą część pracy stanowiła synteza nanocząstek złota z pierwotnym opłaszczaniem alkilotiolowym oraz modyfikacja ich powierzchni ligandami dimerycznymi. Ostatnia część pracy obejmowała pomiary fizykochemiczne i charakterystykę ciekłokrystaliczną otrzymanych materiałów.

W wyniku prowadzonych przeze mnie syntez otrzymałam:

- ✓ 117 finalnych dimerów (w tym 100 H-kształtnych oraz 17 Π -kształtnych) oraz 10 referencyjnych związków liniowych. Otrzymane dimery utworzyły 21 serii związków różniących się rodzajem zastosowanych fragmentów prętopodobnych R. W obrębie serii, zmiany były dokonywane w długości alkilowego łącznika n (gdzie $n = 1, 3 - 10$ grup metylenowych) lub terminalnego łańcucha. Dodatkowe modyfikacje strukturalne dokonałam poprzez wprowadzenie podstawników bocznych, tj. Cl, Br, NO_2 do jednostki centralnej.
- ✓ 3 rodzaje nanocząstek złota o wielkości rdzenia metalicznego ok. 1 nm, różniących się pierwotnym opłaszczeniem alkilotiolowym (C_4 , C_8 , C_{12}).
- ✓ Na drodze wymiany ligandów uzyskałam 8 hybrydowych nanostruktur będących połączeniem nanocząstek złota i dimerów Π -kształtnych.

Dzięki systematycznym badaniom fizykochemicznym obejmującym techniki pomiarowe takie jak: spektroskopia NMR, mikroskopia polaryzacyjna, skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), analiza rentgenowska oraz spektrofotometria UV-VIS możliwe było zbadanie składu, struktury oraz stopnia uporządkowania otrzymanych materiałów:

- ✓ Aż 76 dimerów wykazało właściwości ciekłokrystaliczne (w tym 74 dimery H-kształtne i 2 dimery Π -kształtne); w przypadku liniowych analogów wszystkie generowały mezofazy.
- ✓ Zaobserwowałam właściwości niespotykane dotychczas dla tej klasy związków, tj. fazę kubiczną o symetrii $I4_132$ oraz powracającą fazę nematyczną (N_{re}).
- ✓ W przeważającej większości badane materiały tworzyły struktury o uporządkowaniu smektycznym typu A, B, C, E, F, I. Pomiary grubości warstw w fazach smektycznych wykazały, że jest ona zazwyczaj mniejsza niż długość molekuly, co świadczyło o wnikanii terminalnych fragmentów alkilowych pomiędzy ramiona sąsiadujących warstw dimerów. Interkalacja wzrastała przy wydłużaniu alkilowego mostka.
- ✓ Zakładając konformację *all-trans* alkilowego łącznika, dimery o parzystej ilości grup metylenowych n tworzyły struktury o antyrównoległym ułożeniu ramion, natomiast dla dimerów o nieparzystej ilości grup metylenowych n – ramiona układały się równolegle. Wpływ parzystości łącznika na rodzaj tworzonych faz a także na zakres temperatur i entalpii przejść fazowych obserwowałam jako efekt „parzysto – nieparzysty” charakterystyczny dla każdej z serii.
- ✓ Temperatuty przemian fazowych dimerów malały wraz ze wzrostem długości alkilowego łącznika (wyjątek stanowi seria X). Temperatuty przemian fazowych były niższe dla dimerów niż związków referencyjnych.
- ✓ W przypadku molekuł zawierających grupy chiralne, występowały fazy o właściwościach ferro- lub antyferroelektrycznych (C^* , C^*_A). Pomiary spontanicznej polaryzacji P_s

wykazały, iż jest ona znacznie mniejsza dla dimerów niż odpowiednich monomerów, co może świadczyć o częściowej kompensacji momentów dipolowych struktur dimerycznych.

- ✓ Dla dimerów zawierających fragmenty diazobenzenowe możliwe było przełączanie formy *trans* grupy azowej do stabilnej formy *cis* pod wpływem promieniowania UV ($\lambda = 365$ nm). Odtworzenie formy *trans* zachodziło po zastosowaniu światła o długości fali $\lambda > 390$ nm.
- ✓ Dimery H - kształtne zawierające terminalną grupę $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ lub $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ nie wykazywały właściwości ciekłokrystalicznych, zastąpienie tych grup alkilowym łańcuchem dwunastowęglowym lub (3S)-oktylowym sprzyjało tworzeniu faz ciekłokrystalicznych.
- ✓ Dimery II - kształtne wykazały najmniejszą tendencją do tworzenia faz ciekłokrystalicznych. W przypadku dwóch homologów o parzystej ilości grup metylenowych w łączniku wystąpiły uporządkowania smektyczne.
- ✓ Wszystkie uzyskane wyniki dowiodły, iż na charakter ciekłokrystaliczny związków dimerycznych ma wpływ nawet najmniejsza zmiana strukturalna, w tym: rodzaj i długość ramion bocznych, długość łącznika oraz ich wzajemna pozycja w pierścieniu fenylowym jednostki centralnej.
- ✓ Otrzymane przeze mnie materiały hybrydowe wykazywały uporządkowanie bliskiego zasięgu bez względu na rodzaj zastosowanego ligandu dimerycznego i pierwotnego opłaszczenia alkilotiolowego. Wynik ten wskazuje, iż organiczne ligandy o nietypowej architekturze nie są dobrymi czynnikami modyfikującymi powierzchnię nanocząstek złota. Dla badanych hybryd zaobserwowałam wzrost odległości rdzeni metalicznych co potwierdziło przyłączenie molekuł do powierzchni złota.